



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CÁLCULO TEÓRICO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO ENTRE
DIMETIL-SULFÓXIDO E RADICAIS OH NA ATMOSFERA**

Relatório de Estágio Supervisionado

JAQUELINE CEOLIN DE BONA

Aluna

STELLA MARIS RESENDE

Orientadora

Florianópolis, novembro de 2004

JAQUELINE CEOLIN DE BONA

**CÁLCULO TEÓRICO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO ENTRE
DIMETIL-SULFÓXIDO E RADICAIS OH NA ATMOSFERA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Disciplina QMC 5231 Estágio Supervisionado,
do Curso de Graduação em Química, da
Universidade Federal de Santa Catarina,
desenvolvido no segundo semestre de 2004.
Orientadora: Prof^a Dr^a Stella Maris Resende

Florianópolis, novembro de 2004.

Tua caminhada ainda não terminou...
A realidade te acolhe dizendo que pela frente o horizonte da vida
necessita de tuas palavras e do teu silêncio.
Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia e
Sonha com tua própria vitória.
Não faças do amanhã o sinônimo de nunca,
Nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.
Teus passos ficaram.
Olhes para trás...
mas vá em frente, pois há muitos que precisam que
chegues para poderem te seguir-te.”
(Charles Chaplin)

“Ninguém escapa das derrotas.
Por isso, é melhor perder alguns combates na luta por seus sonhos que ser
Derrotado sem sequer saber porque você está lutando.”

O tempo, a distância, a saudade, não apagarão de nossos corações
a imagem daqueles que souberam cativar nossa amizade.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, que sempre foi e sempre será minha luz. Proporcionou-me saúde, força e me fez vencer os períodos difíceis, dando conforto espiritual para concluir esta etapa importante da minha vida, e também nos momentos em que refleti acerca de minha vida...
- Aos meus pais Augustinho e Roseli e a minhas irmãs Janaina e Jéssica, que sempre me apoiaram e me auxiliaram em todos os momentos de minha vida, especialmente durante o período de desenvolvimento do meu curso. Estes são mestres de minha existência, amigos para sempre.
- Ao meu namorado César, pelas grandes lições que aprendi, pelo amor, amparo, incentivo, paciência, que foi suporte e porto seguro durante estes anos de minha batalha e persistência.
- À Tia Salete, pela amizade e colaboração nos trabalhos executados durante o curso.
- À professora, amiga e orientadora Stella Maris Resende, pela confiança, pelos ensinamentos, estímulo e paciência durante todas as etapas, principalmente nos momentos decisivos desta caminhada.
- Aos amigos do Laboratório de Química Teórica e Computacional, Josefredo, Solange, Daniel, Gizelle, Eduard e Paula, pela amizade, sabedoria e carinho compartilhados.
- A Lidiane e Daniela pela convivência compartilhada em todas as etapas.
- Aos meus amigos, por estarem sempre presentes e pela verdadeira amizade.
- Aos demais professores do Departamento de Química que contribuíram para minha formação.
- À banca examinadora.
- Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo que viabilizou a execução deste trabalho.
- À UFSC, pelo espaço cedido em seus laboratórios, bibliotecas e salas de aula, sendo assim possível obter o título de graduação em Química Bacharel e Licenciatura.
- Enfim, a todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho, o meu muito obrigada.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS.....	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
I. INTRODUÇÃO	
I.A - O ciclo do enxofre na atmosfera.....	1
I.B - Teoria Quântica e Química Computacional.....	3
II. OBJETIVOS.....	8
III. CÁLCULOS.....	9
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
V. CONCLUSÃO.....	21
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	22

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRINCIPAIS PROCESSOS DA EMISSÃO E REMOÇÃO DOS COMPOSTOS DE ENXOFRE DA ATMOSFERA.....	2
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA ENERGIA VERSUS ÍNDICE DA BASE.....	6
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÕES GEOMÉTRICAS DO DMSO, RADICAL OH E OS TRÊS COMPLEXOS FRACAMENTE LIGADOS ENTRE ESTAS DUAS ESPÉCIES. AS OTIMIZAÇÕES FORAM CONDUZIDAS EM NÍVEL UMP2/6-31G(d,p), SENDO A UNIDADE EM Å.....	11
FIGURA 4 – ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DAS GEOMETRIAS OTIMIZADAS DOS PRODUTOS, NOS DIFERENTES CANAIS DE REAÇÃO INVESTIGADOS.....	18

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VALORES DE ENERGIA OTIMIZADA (em hartree) OBTIDAS NOS DIVERSOS NÍVEIS DE CÁLCULO PARA AS MOLÉCULAS INVESTIGADAS NESTE ESTUDO. AS GEOMETRIAS FORAM CONDUZIDAS EM NÍVEL UMP2/6-31G(d,p).....	10
TABELA 2 – FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS (em cm^{-1}) OBTIDAS PARA AS ESPÉCIES CONSIDERADAS NESTE TRABALHO, NO NÍVEL UMP2/6-31G(d,p).....	13
TABELA 3 – PRINCIPAIS VALORES DE ENERGIAS RELATIVAS (em hartree) OBTIDAS NOS DIVERSOS NÍVEIS DE CÁLCULO PARA OS TRÊS COMPLEXOS INVESTIGADOS NESTE ESTUDO. AS OTIMIZAÇÕES DA GEOMETRIA FORAM CONDUZIDAS EM NÍVEL UMP2/6-31G(d,p).....	13
TABELA 4 – ENERGIAS ELETRÔNICAS (kcal mol^{-1}) INCLUINDO A CORREÇÃO ZPE E OS DADOS TERMODINÂMICOS (em 1 atm de pressão e 298,15K) PARA OS TRÊS COMPLEXOS ENCONTRADOS.....	14
TABELA 5 – VALORES DE ENERGIAS OTIMIZADAS (em hartree) PARA OS PRODUTOS DOS CANAIS DE REAÇÃO ENTRE DMSO E OH ESTUDADOS EM DIFERENTES NÍVEIS DE CÁLCULO.....	16
TABELA 6 – VALORES DE ENERGIAS (em kcal mol^{-1}) REFERENTES AOS CANAIS DE REAÇÃO DE DMSO+OH, NOS DIVERSOS NÍVEIS DE CÁLCULO REALIZADOS.....	16
TABELA 7 – PARÂMETROS TERMOQUÍMICOS (em kcal mol^{-1}) REFERENTES AOS CANAIS DE REAÇÃO DE DMSO+OH.....	17
TABELA 8 – VALORES OBTIDOS (em kcal mol^{-1}) ENTRE AS DIFERENÇAS DE IB E CBS PARA PUHF, NA CORRELAÇÃO E ENERGIAS ELETRÔNICAS PMP2 PARA O DMSO E PRODUTOS DOS CANAIS INVESTIGADOS QUE CONTÉM ÁTOMOS DE ENXOFRE....	19
TABELA 9 – ERROS (em kcal mol^{-1}) PARA AS ENERGIAS DE REAÇÃO CALCULADAS EM cc-pVTZ, cc-pVQZ E NÍVEL IB EM RELAÇÃO AOS VALORES DE CBS.....	20

RESUMO

As principais fontes de emissão natural de enxofre para o meio ambiente são as erupções vulcânicas e a degradação da matéria orgânica, especialmente em ambientes aquáticos. Com a decomposição da matéria orgânica, forma-se o sulfeto de dimetila (DMS), o qual é oxidado para dimetil-sulfóxido (DMSO). Este, por sua vez, pode reagir na atmosfera com várias outras espécies, principalmente o radical OH. No entanto, até o presente, o mecanismo de decomposição do DMSO frente a radicais OH não é conhecido com precisão.

Neste contexto, a realização de estudos teóricos sobre a interação dos compostos de DMSO com os radicais OH e, posteriormente, a investigação da reação, pode ser de grande importância, contribuindo para o entendimento satisfatório da dinâmica destes compostos de enxofre, e provendo dados importantes para a elucidação da complexa química atmosférica dos compostos de enxofre.

Neste estudo, foram investigadas as estruturas moleculares e a estabilidade de vários possíveis complexos entre DMSO e OH. Foram encontrados três complexos fracamente ligados estáveis. No dímero mais estável, a ligação intermolecular é feita através do enxofre do DMSO e, nos menos estáveis, é pelo oxigênio do DMSO. Estes complexos são frequentemente associados como intermediários na reação entre DMSO e OH.

Desta forma, na etapa seguinte, fizemos um estudo termodinâmico da reação, considerando os possíveis produtos de reação decorrentes destas interações intermoleculares, além de uma terceira opção. Foram analisadas as seguintes possibilidades de reação: $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$ e $\text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3\text{OH}$. Os resultados nos permitiram constatar que todos os canais de reação investigados são termodinamicamente favoráveis e exotérmicos. A maior espontaneidade se encontra no canal que conduz à formação de CH_3SO , porque sua estrutura eletrônica favorece uma maior estabilização do elétron desemparelhado pelo átomo de enxofre, o que não é possível nos outros canais de reação. Nesta última etapa do trabalho, também avaliamos o desempenho do método IB (*Infinite Basis*) para se alcançar o limite do conjunto de funções de base com um custo computacional baixo. Nossos resultados mostraram que o método não é satisfatório para reações de compostos contendo enxofre, como os considerados neste estudo.

I. INTRODUÇÃO

I.A - O ciclo do enxofre na atmosfera

Compostos contendo enxofre podem ser lançados na atmosfera através de várias maneiras, como por exemplo, as erupções vulcânicas, a queima de combustíveis fósseis, entre eles o carvão mineral e a degradação de microorganismos em regiões aquáticas.¹ O principal composto liberado através das erupções vulcânicas é o dióxido de enxofre (SO_2), porém, quantidades significativas de H_2S , COS e CS_2 também são verificadas. Os compostos SO_2 e CS_2 também são gerados através da queima de combustíveis fósseis e atividades metalúrgicas, as quais podem ser consideradas como as principais fontes antropogênicas do enxofre. Nas regiões marinhas, o principal composto gerado é o sulfeto de dimetila (DMS). Em decorrência da sua alta volatilidade, ele alcança rapidamente a atmosfera, e é responsável por cerca de metade da quantidade de enxofre volátil nesta região, sendo o composto sulfuroso dominante nas regiões oceânicas. A sua oxidação se processa por vários caminhos, levando a diferentes intermediários, os quais são decompostos na atmosfera de diversas maneiras. Dos dados obtidos até o momento, acredita-se que o produto formado em maior quantidade seja o SO_2 ,² sendo que o dimetil sulfóxido (DMSO) e ácido metanosulfônico (MSA) foram identificados como intermediários importantes.

O dióxido de enxofre formado no processo de decomposição atmosférica dos compostos de enxofre pode ser depositado na superfície terrestre por via seca, ou oxidado a H_2SO_4 , na forma de aerossol. As partículas de aerossol formadas são incorporadas nas gotas de água, e agem como núcleos de condensação de nuvens, podendo provocar mudanças na atmosfera, e alterar o balanço de radiação solar e a temperatura. No caso de grande liberação de DMS, sua oxidação pode levar a um aumento significativo na densidade das nuvens. Desta forma, a intensidade de radiação que chega à superfície da Terra é reduzida. Sabe-se que a população de algas planctônicas existentes nestas regiões é regulada pela temperatura e luz solar, sendo que um aumento na densidade das nuvens resulta em diminuição da população destas algas, que por sua vez produzem menor quantidade de DMS, acarretando, desta forma, uma redução na densidade das nuvens. Consequentemente, seria possível a regulação do clima na Terra através de mecanismos biológicos,^{3,4-5} onde os compostos de enxofre exerceriam um papel fundamental.

A Figura 1 apresenta os principais processos em que compostos de enxofre são emitidos e posteriormente removidos da atmosfera.

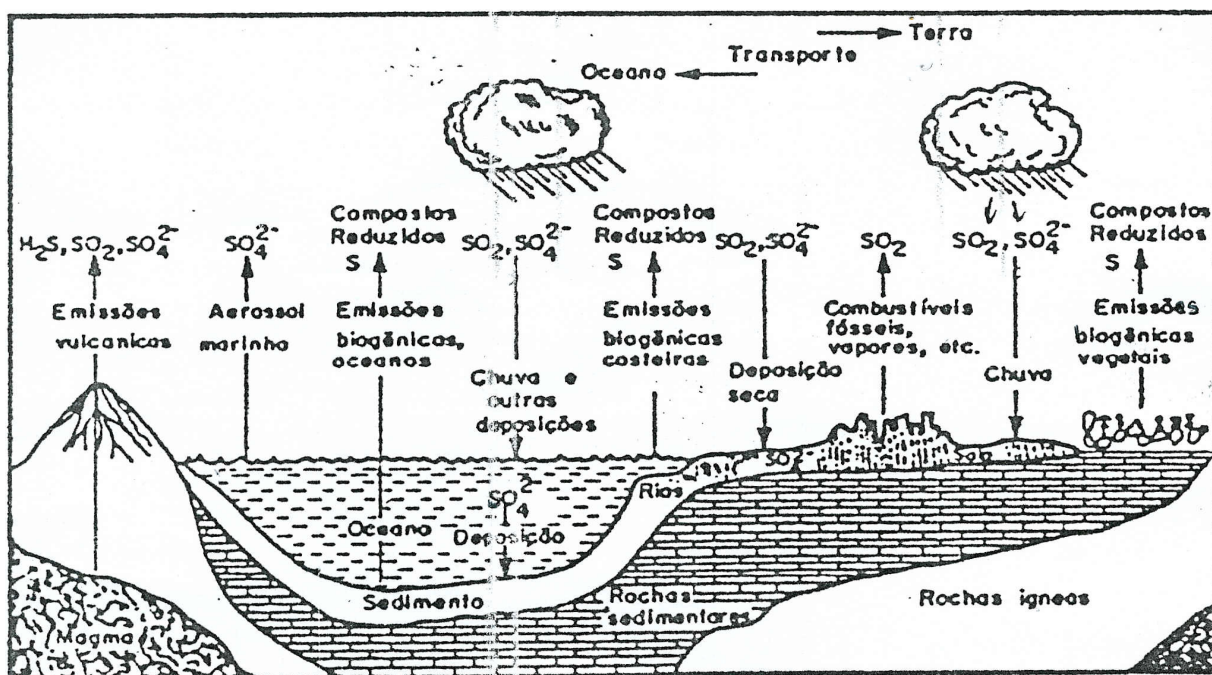
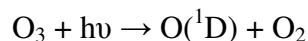


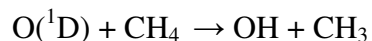
Figura 1: Principais processos da emissão e remoção dos compostos de enxofre da atmosfera.⁶

Como mencionado anteriormente, o dimetil-sulfóxido (DMSO) foi identificado como produto da oxidação do DMS. Acredita-se que ele seja formado a partir da reação do aduto DMS-OH com O_2 .⁷ Nas etapas seguintes, o enxofre do DMSO é oxidado gradativamente, até ácido metano-sulfônico e, finalmente, dióxido de enxofre, SO_2 .

Vários estudos, em nível experimental⁸⁻¹⁴ e teórico¹²⁻¹⁸, já foram conduzidos com o objetivo de se estabelecer com precisão o processo de decomposição atmosférica do DMSO, mas alguns aspectos ainda permanecem obscuros, como o mecanismo principal de reação, e os produtos formados. O principal oxidante atmosférico envolvido neste processo deve ser o radical OH. A decomposição fotoquímica e O_3 pode gerar oxigênio no estado simpleto.



A reação deste radical com moléculas de água ou compostos orgânicos como metano são as principais fontes de radicais OH na atmosfera¹:



Desta forma, vamos estudar, através de cálculos teóricos, as possíveis interações intermoleculares entre o DMSO com os radicais OH e, posteriormente sua reação, para um melhor entendimento da dinâmica destes compostos na atmosfera.

I.B. TEORIA QUÂNTICA E QUÍMICA COMPUTACIONAL

A Química Computacional pode fornecer energias e estruturas moleculares por meio de cálculos matemáticos sofisticados baseados nas leis da física (mecânica quântica). Pode frequentemente oferecer informações que não estão disponíveis nos experimentos, como por exemplo: estruturas de moléculas, complexos fracamente ligados entre duas espécies, intermediários de curto tempo de vida, estados de transição que são inacessíveis com métodos experimentais de análise, ou ainda, poder substituir instrumentos que são muito caros na obtenção de resultados.

Podemos estudar os movimentos eletrônicos e nuclear do sistema em estudo separadamente, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer¹⁹. Ela é baseada no fato de que os elétrons se movem com maior velocidade que os núcleos porque a massa dos elétrons é muito inferior quando comparada às massas dos núcleos dos átomos.

Para descrever a função de onda de uma partícula utiliza-se a equação de Schrödinger, mas a mesma só pode ser resolvida exatamente para átomos de um elétron só. Para sistemas multieletrônicos, os métodos não analíticos como Hartree-Fock e métodos que incluem correlação eletrônica são os procedimentos adotados. A suposição fundamental da teoria de Hartree-Fock (HF), é que cada elétron vê todos os outros como um campo médio, ou seja, cada elétron se move sob a ação de um campo central, resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos demais elétrons como se tais produzissem uma distribuição difusa de carga eletrônica, mantendo assim atribuições de funções monoelétrônicas aos elétrons e também o tipo de função de onda total.

Inicialmente, Hartree fez uso do princípio variacional para a determinação da função de onda do sistema através de funções tentativa (orbitais atômicos), o que ficou conhecido como método do campo autoconsistente. Entretanto, este método ignora a variável eletrônica do spin e implicações que esta pode trazer à expressão da função de onda. No intuito de corrigir estas deficiências, Fock modificou o método do campo autoconsistente para que a função de onda fosse do tipo determinante de Slater de orbitais-spin. Assim, este método permite o cálculo de integrais para uma correção da determinação exata dos fatores espaciais, minimizando a energia do determinante de Slater.²⁰

Trata-se de um sistema matemático com soluções apenas para sistemas atômicos e moleculares de poucos elétrons. Foi então que Roothaan introduziu um método que permitiu determinar os orbitais espaciais como combinações lineares de um certo número de funções de bases fixas onde os coeficientes são parâmetros variacionais. Este método ficou conhecido então como Hartree-Fock-Roothaan e foi um grande avanço na maneira de se realizar estes cálculos, porque permitiu o uso sistemático de computadores.²⁰

Porém, este método apresenta um erro que se refere às aproximações do método do campo autoconsistente, e é resultante da substituição das repulsões intereletrônicas por valores médios de repulsão entre cada elétron e os demais. Na verdade, o movimento dos elétrons é correlacionado, e esta quantidade é chamada de energia de correlação eletrônica. Sendo assim definida, a energia de correlação eletrônica é sempre uma quantidade de energia negativa, pois a energia do método HF é superior à energia do valor exato, pelo princípio variacional.²⁰ O método MP2, desenvolvido por Møller e Plesset,²¹ considera excitações de 2 elétrons simultaneamente, e corrige de forma perturbativa esse erro do método Hartree-Fock, melhorando assim o nível de cálculo.

Em sistemas radicalares, freqüentemente há elétrons desemparelhados, e é necessário considerar isto nos cálculos. Neste caso, pode-se fazer uma modificação no método de Hartree-Fock, de forma a considerar cada elétron independentemente, o qual é chamado de *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF). Quando se inclui a correlação eletrônica, a nomenclatura é *Unrestricted MP2* (UMP2). No entanto, esta modificação não trata bem o spin, e é comum corrigi-la, projetando-se o valor obtido. Neste processo, obtemos a energia em nível *Projected MP2* (PMP2), a qual é a metodologia usada na maioria dos cálculos deste trabalho.

A correlação eletrônica também pode ser incluída em um nível mais elevado, denominado de *Coupled Cluster* (CC). Este método foi desenvolvido por Cizec e colaboradores²² na década de 60, e consiste na aplicação de operadores de *cluster* na função de onda Hartree-Fock. Na

aplicação mais comum, inclui-se a correção para excitações de 1 e 2 elétrons simultaneamente (CCSD), e a excitação de 3 elétrons de forma perturbativa (CCSD(T)).

Outro ponto que deve ser considerado é o tamanho do conjunto de funções de base utilizado. O ideal é que a base seja infinita, mas por questões práticas, ela tem que ser truncada em algum ponto. No método de Hartree-Fock, a função de onda total é o produto das funções de onda de cada elétron, ou seja, os orbitais atômicos. Cada orbital atômico é normalmente expandido em funções de base, e um conjunto mínimo de funções de base consiste de uma única função para cada orbital atômico. Um conjunto estendido de funções de base é um conjunto maior que o mínimo. Um conjunto de base *double-zeta* (DZ) é obtido trocando cada função de uma base mínima por duas, que diferem nos expoentes (ξ) de suas exponenciais. Num conjunto *triple-zeta* (TZ), são três funções para cada orbital, e assim por diante. Atualmente, existem vários conjuntos de base disponíveis, muitos deles já implementados nos programas para química computacional. A nomenclatura destas bases é definida pelos seus autores, onde se identifica o número de funções que elas contém, mas os detalhes não serão abordados aqui. Como exemplo, podemos citar as bases que foram utilizadas neste trabalho: as bases 6-31G(d,p)²³ e cc-pVDZ²⁴ são do tipo *double-zeta*, enquanto que a base cc-pVTZ é do tipo *triple-zeta*²⁵, e a cc-pVQZ é uma base de ordem *quadruple-zeta*.²⁶

Um dos itens mais importantes a serem considerados ao se escolher um conjunto de bases é o seu tamanho. Quanto maior a base for, melhor o sistema será representado por ela, mas também maior será o tempo computacional necessário. Desta forma, a disponibilidade dos recursos computacionais passa a ditar a dimensão do conjunto de funções de base utilizados, e alguns métodos já foram desenvolvidos para se contornar esta deficiência.

Um método eficiente para extrapolar a energia eletrônica ao limite de um conjunto infinito de funções de base é o proposto por Dunning e Woon²⁷, denominado de *Complete Basis Set* (CBS). Esta metodologia se baseia no fato de que, usando as funções de base do tipo *correlation consistent*, cc-pVnZ, com n=2,3,4,5..., a dependência da energia de estabilização com relação à função de base é representada por uma função exponencial simples com a forma:

$$E_{(n)} = E_{\infty} + A e^{-bn}, \quad (1)$$

onde n é o índice da base e E_{∞} é o limite assintótico para a função. Nesta expressão, há três parâmetros a serem obtidos: E_{∞} , A e b , e a determinação deles depende, portanto, de cálculos de três diferentes valores de n . Isto implica na necessidade de cálculos com bases grandes, de ordem

quadruple-zeta ($n=4$), ou mais elevadas, o que pode implicar em custos computacionais elevados para moléculas grandes. A Figura 2 é uma demonstração do comportamento da energia versus o índice da base.

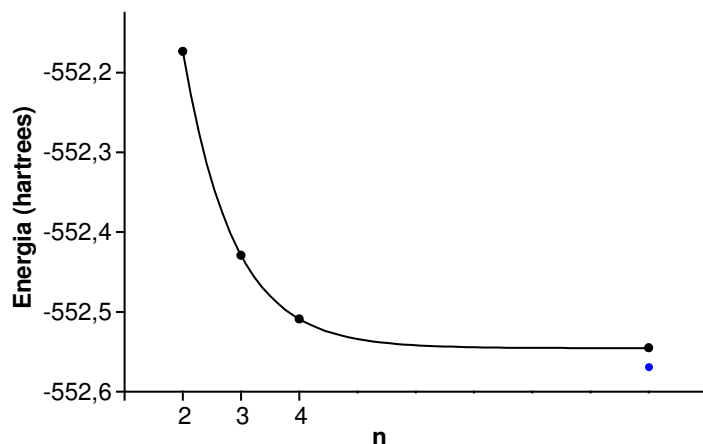


Figura 2: Diagrama de energia versus índice da base

A fim de minimizar este esforço computacional, Truhlar e seus colaboradores^{28,29} desenvolveram um método que permitisse a extrapolação de energias a um limite infinito do conjunto de funções de base usando somente conjuntos de funções de base de ordem *double-zeta* ($n=2$) e *triple-zeta* ($n=3$), chamado de *Infinite Basis* (IB). Poderia ser valioso para tratar dos sistemas maiores, ou seja, com moléculas grandes. Em consequência, este procedimento foi utilizado para diversas intenções, desde o cálculo das energias de estabilização³⁰ até as energias de reação³¹ e entalpias de formação.³² Não obstante, o custo deste benefício é a inclusão de um parâmetro, o qual é ajustado usando uma base de dados genérica de moléculas simples.

No procedimento de IB, Hartree-Fock e as energias de correlação extrapoladas são representadas separadamente, pelas seguintes funções:

$$E^{HF}(n) = E_{\infty}^{HF} - A^{HF} n^{-\alpha}, \quad (2)$$

$$E^{corr}(n) = E_{\infty}^{corr} - A^{corr} n^{-\beta}, \quad (3)$$

onde n representa também o índice do conjunto de funções de base, e E_{∞}^{HF} e E_{∞}^{corr} são, respectivamente, os limites para as energias de Hartree-Fock e de correlação. Os parâmetros α e β

foram determinados de energias absolutas, e Truhlar e colaboradores²⁸ obtiveram os valores de 4,0 para α e 2,4 para β , usando uma base de dados de 9 átomos e de 29 moléculas simples.

Através dos métodos computacionais podemos obter a geometria otimizada da molécula em estudo. Esta geometria é o conjunto de parâmetros nucleares, com distâncias intermoleculares, ângulos entre os átomos e ângulos diedros, onde a energia eletrônica do sistema é mínima.

As energias do movimento nuclear, como translacional, rotacional e vibracional, são calculadas a partir de equações matemáticas que envolvem este tipo de movimento. Em conjunto com a mecânica estatística, temos a relação destes modos nucleares com as propriedades termodinâmicas, como a entalpia (ΔH) e a energia livre de Gibbs (ΔG).

Sob este enfoque, tais propriedades são de extrema importância para nossos estudos, pois através dos valores obtidos dos cálculos teóricos, temos condições de avaliarmos a espontaneidade e exotermicidade do processo de formação dos complexos fracamente ligados e das reações que possivelmente podem ocorrer na atmosfera.

II. OBJETIVOS

Na atmosfera, o Sulfeto de Dimetila (DMS) é submetido a reações de oxidação, dando origem ao Dimetil-sulfóxido (DMSO). A possibilidade de reação do DMSO na atmosfera é pouco explorada em função de dificuldades experimentais decorrentes da baixa volatilidade do DMSO. Neste contexto, a realização de estudos teóricos da interação entre DMSO e radicais OH levará a um conhecimento mais acurado do processo de decomposição atmosférica do DMSO, e de sua importância no ciclo atmosférico do enxofre. Neste estudo, investigaremos, em nível *ab-initio*, várias possibilidades de interação entre o dimetil-sulfóxido e OH,³³ a fim de determinar a geometria de menor energia e a estabilidade de cada uma delas, os quais podem ser considerados como os primeiros intermediários da reação entre estas duas espécies. Também estudaremos três possíveis canais de reação entre DMSO e OH,³⁴ e determinaremos quais canais serão favoráveis, com base nos critérios termoquímicos de espontaneidade e exotermicidade.

III. CÁLCULOS

Todos os cálculos foram conduzidos com o pacote de Programas Gaussian 98.³⁵ As otimizações da geometria do DMSO, OH e dos complexos fracamente ligados entre estas duas espécies foram realizadas em nível UMP2/6-31G(d,p). Foram testadas diferentes posições relativas para a interação intermolecular entre DMSO e OH. Posteriormente, cálculos de energia foram efetuados nos níveis PMP2/cc-pVDZ, PMP2/cc-pVTZ e CCSD(T)/6-31G(d,p) com o objetivo de se avaliar a influência do tamanho do conjunto de funções de base e o efeito da correlação eletrônica na estabilidade dos complexos encontrados. Em função do tamanho do sistema em estudo, a Aproximação da Aditividade foi utilizada para se obter a energia em nível CCSD(T)/cc-pVTZ:

$$\text{CCSD(T)/cc-pVTZ} = \text{CCSD(T)/6-31G(d,p)} + \text{MP2/cc-pVTZ} - \text{MP2/6-31G(d,p)} \quad (4)$$

O cálculo de frequência vibracional foi realizado com o mesmo conjunto de funções de base que os complexos fracamente ligados, com o intuito de obtermos a energia no ponto zero (ZPE), entalpia (ΔH) e energia de Gibbs (ΔG).

Para o estudo dos canais de reação, as otimizações dos produtos também foram conduzidas em nível UMP2/6-31G(d,p). Neste caso, foram realizados cálculos de energia no ponto em nível PMP2/cc-VQZ, além daqueles conduzidos para os complexos, o que permitiu a utilização da metodologia CBS para se alcançar o valor limite da energia com relação ao conjunto de funções de base. A Aproximação de Aditividade também foi utilizada para combinar os efeitos do aumento das funções de base e da correlação eletrônica, de forma que nosso melhor nível de cálculo é o CCSD(T)/CBS.

Através da análise teórica dos produtos de reação entre DMSO e o radical OH, avaliamos o desempenho do método IB, com o intuito de se alcançar com um custo operacional mais baixo, o limite do conjunto de funções de base.

Em nossos cálculos para se obter a energia em nível CBS, n variou de 2 a 4 e a função extrapolada é a energia, nos níveis PUHF e PMP2, segundo a equação [1]. Assim, E_{∞} foi nomeado aqui por E_{CBS}^{PUHF} e E_{CBS}^{PMP2} . No caso do método IB, as energias de Hartree-Fock e de correlação foram obtidas segundo as equações [2] e [3], e serão identificadas de agora em diante por E_{IB}^{PUHF} e E_{IB}^{corr} . Desta forma, a energia total (E_{IB}^{PMP2}) é a soma $E_{IB}^{PUHF} + E_{IB}^{corr}$.

IV. Resultados e Discussão

Inicialmente, foram investigadas vinte e três estruturas moleculares, que visaram diferentes possibilidades de interação entre dimetil-sulfóxido e o radical OH. Através dos cálculos em nível UHF/6-31G(d,p), as otimizações da geometria dos complexos fracamente ligados entre estas duas espécies mostraram apenas quatro estruturas moleculares estáveis dentre as vinte e três possibilidades de interação investigadas. Num segundo momento, as otimizações foram conduzidas em nível correlacionado (UMP2/6-31G(d,p)), e apenas três complexos de van der Waals se mostraram estáveis, os quais foram chamados de C1, C2 e C3 (vide Figura 3), em ordem de estabilidade, respectivamente. A Tabela 1 apresenta os valores de energia obtidos para as geometrias otimizadas nos diversos níveis de cálculo, para DMSO, OH e os três dímeros encontrados. A diferença entre os valores de energia de cc-pVDZ e cc-pVTZ é significativa, indicando que o tamanho do conjunto de funções de base é importante para este tipo de sistema. Para os complexos, o cálculo com a base cc-pVQZ não foi possível porque os recursos computacionais não permitiram.

Tabela 1: Valores de energias otimizada (em hartree) obtidas nos diversos níveis de cálculo para as moléculas investigadas neste estudo. As geometrias otimizadas foram conduzidas em nível UMP2/6-31G(d,p).

Nível de cálculo	DMSO	OH	C1	C2	C3
PMP2/6-31G(d,p)	-552,1600185	-75,5335703	-627,714527	-627,714440	-627,711422
PMP2/cc-pVDZ	-552,1736362	-75,5442884	-627,7353847	-627,7411005	-627,7377622
PMP2/cc-pVTZ	-552,4291287	-75,6207077	-628,0786544	-628,0677868	-628,0653822
PMP2/cc-pVQZ	-552,5088858	-75,6454742	-	-	-
PMP2/IB	-552,5510983	-75,6577331	-628,2439296	-628,2259177	-628,2237658
PMP2/CBS	-552,5450834	-75,6573492	-	-	-
CCSD(T)/6-31G(d,p)	-552,2207478	-75,5484364	-627,7793071	-627,7898214	-627,7868208
CCSD(T)/IB	-552,6118276	-75,6725992	-628,3087093	-628,3012994	-628,2991646
CCSD(T)/VTZ	-552,4898580	-75,6355738	-628,1434341	-628,1431685	-628,1407810
CCSD(T)/CBS	-552,6058127	-75,6722153	-	-	-

As estruturas geométricas do DMSO, OH e os três complexos estáveis encontrados em nosso estudo estão apresentados na Figura 3, onde também estão representados os parâmetros intermoleculares mais relevantes destas espécies. É interessante observar as diferenças existentes em cada um dos complexos, quanto à geometria, principalmente no que diz respeito ao tipo de interação entre DMSO com o radical OH.

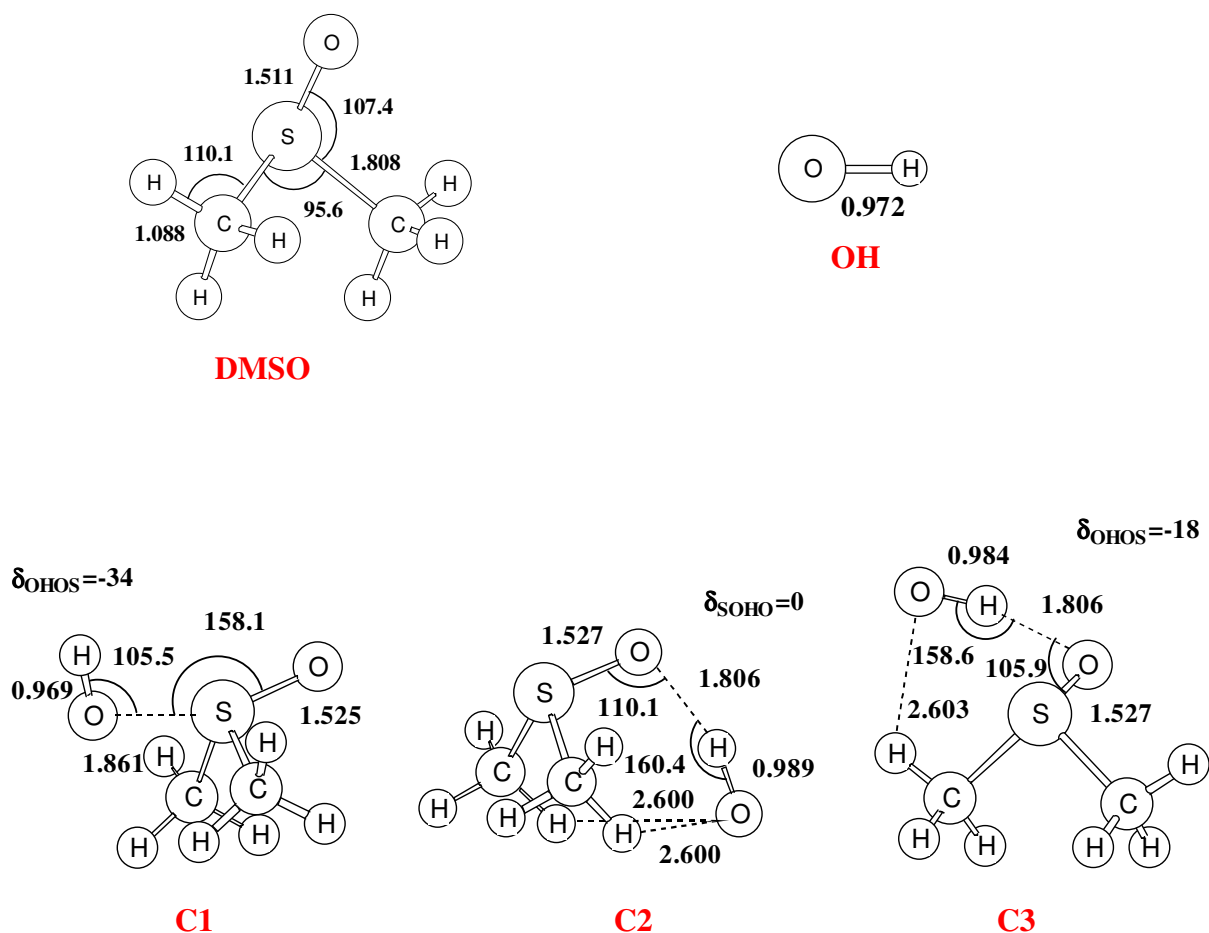


Figura 3: Representações geométricas do DMSO, radical OH e os três complexos fracamente ligados encontrados entre estas duas espécies. As otimizações foram conduzidas em nível UMP2/6-31G(d), sendo a unidade em Å.

O complexo C1 apresenta simetria C_s , com uma distância intermolecular de 1,861 Å. A simetria de C2 também é C_s , mas neste caso a ligação intermolecular é entre o oxigênio do DMSO e o hidrogênio do OH, como pode ser observado na Figura 2. Neste complexo, a distância intermolecular é 1,806 Å, caracterizando uma ligação de hidrogênio relativamente forte. Também merece destaque uma outra ligação de hidrogênio neste complexo, entre o oxigênio do OH e dois hidrogênios da molécula de DMSO, a qual é muito fraca se comparada com a precedente. Esta ligação de hidrogênio dupla tem um comprimento de 2,600 Å.

No complexo C3, a ligação intermolecular também é pelo oxigênio, como em C2, mas agora a ligação intermolecular é aproximadamente paralela à ligação S-C do DMSO, e o complexo não tem simetria, como pode ser visto na Figura 2. Neste caso, o comprimento da ligação de hidrogênio entre o radical OH e o DMSO é 2,603 Å. Em um estudo teórico anterior sobre a reação do DMSO + OH, Wang e Zhang¹⁶ identificaram dois complexos de adição, identificados por $(CH_3)S(O)^- OH$ e $(CH_3)S(O)^- HO$, que possuem geometrias equivalentes a C1 e C2.

A Tabela 2 lista os valores obtidos das frequências vibracionais condizentes ao OH, DMSO, C1, C2 e C3, respectivamente. Estes mesmos valores numéricos podem ser obtidos através de um espectro na região do Infra-vermelho (IV). Os valores encontrados para as frequências vibracionais confirmam a formação dos complexos, ou seja, a interação entre as duas espécies. Por exemplo, o radical OH possui um único modo vibracional, resultante do movimento de estiramento da ligação entre oxigênio e hidrogênio, com uma frequência vibracional de 3844 cm^{-1} . Entretanto, se ocorre a interação deste radical com a molécula de DMSO, a frequência deste modo será menor, justamente pelo fato de que a interação entre as duas espécies deixa a ligação O-H mais fraca, quando comparada com a ligação O-H no radical isolado. Desta maneira, podemos constatar que o valor de frequência vibracional da ligação O-H variou de 3844 cm^{-1} no radical OH para 3847 cm^{-1} no complexo C1, 3522 cm^{-1} no C2, e, no complexo menos estável, 3612 cm^{-1} .

Na Tabela 3 podemos analisar os valores de energia eletrônica relativa para os complexos obtidos entre DMSO e OH, nos principais níveis de cálculo realizados, ou seja, as diferenças de energia dos complexos em relação ao DMSO + OH.

Tabela 2: Freqüências vibracionais (em cm^{-1}) obtidas para as espécies consideradas neste trabalho, no nível UMP2/6-31G(d,p).

Espécies	Freqüência Vibracional
OH	3844
CH ₃ S(O)CH ₃	179,247,300,303,375,700,728,933,972,1004,1068,1146,1387,1411,1496,1511,1514,1535,3131,3132,3248,3251,3260,3261
C1	137,178,202,227,315,328,367,393,583,727,793,956,987,1005,1032,1075,1156,1395,1416,1506,1509,1517,1526,3153,3158,3267,3276,3295,3299,3847
C2	77,124,206,226,269,306,307,395,594,708,742,805,950,985,1010,1086,1111,1387,1421,1494,1516,1520,1543,3135,3136,3255,3258,3265,3265,3522
C3	33,105,181,195,257,298,340,376,520,709,728,756,950,987,1007,1083,1101,1394,1418,1495,1510,1517,1539,3133,3136,3251,3255,3265,6268,3612

Tabela 3: Principais valores de energias relativas (em hartree) obtidas nos diversos níveis de cálculo para os três complexos investigados neste estudo. As otimizações da geometria foram conduzidas em nível UMP2/6-31G(d,p).

Níveis de cálculo	C1	C2	C3
PMP2/6-31G(d,p)	-13,14	-13,08	-11,19
PMP2/cc-pVDZ	-10,96	-14,54	-12,45
PMP2/cc-pVTZ	-18,08	-11,26	-9,76
CCSD(T)/6-31G(d,p)	-6,35	-12,95	-11,07
CCSD(T)/cc-pVTZ	-11,30	-11,13	-9,63

Pode-se perceber na Tabela 3 que, aumentando a base de cc-pVDZ para cc-pVTZ, obtemos uma melhor estabilização apenas no complexo C1, sendo que todas as outras espécies são menos estáveis no nível cc-pVTZ quando comparadas com o nível cc-pVDZ. A inclusão da correlação eletrônica no nível CCSD(T) leva a uma desestabilização dos complexos fracamente ligados encontrados neste estudo. C1 é um complexo muito estável, apresentando uma energia de estabilização de $-11,30 \text{ kcal mol}^{-1}$, em nosso melhor nível de cálculo, CCSD(T)/cc-pVTZ. O segundo complexo mais estável é o C2, com uma energia de estabilização de $-11,13 \text{ kcal mol}^{-1}$. Já o complexo C3 é estável por $9,63 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Através dos valores obtidos inseridos na Tabela 4, onde estão listadas as energias eletrônicas incluindo a correção ZPE e os dados termodinâmicos obtidos para os três complexos de van der Waals encontrados, podemos perceber que os valores de ΔG_{reac} para estes complexos com OH são negativos ou próximos de 0,0 kcal mol⁻¹, indicando que sua formação é espontânea em condições atmosféricas.

Tabela 4: Energias eletrônicas incluindo a correção ZPE e os dados termodinâmicos (em 1 atm de pressão e 298.15K), em kcal mol⁻¹ para os três complexos encontrados.

	ΔE_{ZPE}	ΔH_{REAC}	ΔG_{REAC}
C1	-7,45	-8,46	1,37
C2	-8,72	-9,47	-0,64
C3	-7,51	-8,08	-0,07

Comparando nossos resultados para ΔH_{reac} com aqueles obtidos por Wang e Zhang¹⁶ para C1 e C2, nós podemos perceber que o melhor acordo está em C2. Eles encontraram -12,1 kcal mol⁻¹ para C1 e -8,1 kcal mol⁻¹ para C2, enquanto nossos valores são -8,46 e -9,47, respectivamente.

Nos processos de decomposição atmosférica de espécies reduzidas de enxofre, dois mecanismos principais podem ser considerados: abstração do hidrogênio pelo oxidante atmosférico ou adição daquele ao composto de enxofre, conduzindo a uma posterior eliminação do CH₃. Para o caso da reação DMSO + OH, acredita-se que o complexo C1 seja um intermediário do canal de adição:

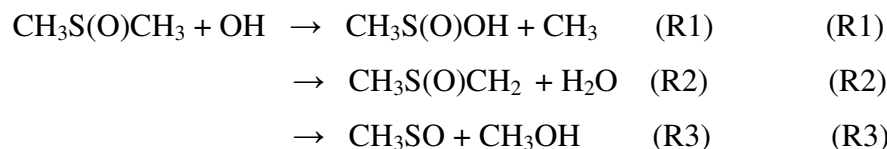


Wang e Zhang¹⁶ também sugeriram que C2 poderia ser um intermediário para o canal de abstração:



Entretanto, nossos resultados mostraram que há dois complexos estáveis, onde a interação intermolecular é através do oxigênio do DMSO, e o complexo que poderia ser um intermediário deste canal de reação é o C3, o qual apresenta uma interação mais específica com um único hidrogênio. Este ponto é importante, desde que há três hidrogênios diferentes na molécula do

DMSO, e os caminhos de reação para a abstração serão únicos para cada um deles, como mostrado para a reação do DMSO + Cl.¹⁷ Desta maneira, considerando a baixa estabilidade destes complexos, a identificação de sua importância na decomposição atmosférica do DMSO merece atenção especial. Conseqüentemente, a fim de prosseguir uma análise sistemática desta reação, foram otimizados os produtos que correspondem a estes dois canais de reação, e também uma terceira opção. Assim, foram analisados os possíveis canais de reação, que correspondem aos seguintes produtos:



As otimizações de geometria foram conduzidas em nível UMP2/6-31G(d,p). Os valores de energia obtidos para as geometrias otimizadas dos produtos nos diversos níveis de cálculo realizados estão descritos na Tabela 5.

Neste caso, foi possível a realização de cálculos de energia no ponto em nível PMP2/cc-VQZ, o que permitiu a utilização da metodologia CBS para se alcançar o valor limite da energia com relação ao conjunto de funções de base. A aproximação de aditividade também foi utilizada para combinar os efeitos do aumento das funções de base e da correlação eletrônica, de forma que nosso melhor nível de cálculo é o CCSD(T)/CBS.

A Tabela 6 apresenta os valores de energias (em kcal mol⁻¹) para os canais de reação investigados neste trabalho, em todos os níveis de cálculo. Pode-se perceber a diferença no valor das energias nos diferentes níveis. É importante salientar que através dos resultados obtidos nos cálculos teóricos, podemos averiguar se os métodos utilizados são viáveis para chegarmos ao objetivo proposto. Por exemplo, a diferença entre os valores para a base VDZ e VTZ é maior que das bases VTZ e VQZ, indicando a convergência do cálculo com o aumento da base. Nesta Tabela também estão apresentados os valores relativos obtidos utilizando-se a metodologia IB (PMP2/IB), os quais serão discutidos posteriormente.

Tabela 5: Valores de energias otimizadas (em hartree) para os produtos dos canais de reação entre DMSO e OH estudados em diferentes níveis de cálculo.

Níveis de cálculo	CH ₃ S(O)OH	CH ₃	CH ₃ S(O)CH ₂	H ₂ O	CH ₃ SO	CH ₃ OH
PMP2/6-31G(d,p)	-588,0235307	-39,6946202	-551,4934728	-76,2197857	-512,3808318	-115,3820093
PMP2/cc-pVDZ	-588,0445956	-39,6920220	-551,5084356	-76,2285608	-512,4021608	-115,3875385
PMP2/cc-pVTZ	-588,3398042	-39,7376706	-551,7579250	-76,3186415	-512,6013709	-115,5174533
PMP2/cc-pVQZ	-588,4325873	-39,7506792	-551,8362717	-76,3476122	-512,6636526	-115,5582456
PMP2/CBS	-588,4751151	-39,7558637	-551,8721377	-76,3613465	-512,6919813	-115,5769167
PMP2/IB	-588,4791758	-39,7603155	-551,8764060	-76,3624365	-512,6959219	-115,5819112
CCSD(T)/6-31G(d,p)	-588,0704253	-39,7161704	-551,5520913	-76,2315839	-512,4252531	-115,4122242
CCSD(T)/CBS	-588,5220097	-39,7774139	-551,9307562	-76,3731447	-512,7364026	-115,6071316

Tabela 6: Valores de energias (em kcal mol⁻¹) referentes aos canais de reação de DMSO + OH, nos diversos níveis de cálculo realizados.

Níveis de cálculo	CH ₃ S(O)OH + CH ₃	CH ₃ S(O)CH ₂ + H ₂ O	CH ₃ SO + CH ₃ OH
PMP2/6-31G(d,p)	-15,41	-12,34	-43,46
PMP2/cc-pVDZ	-11,73	-11,97	-45,04
PMP2/cc-pVTZ	-17,34	-16,77	-43,29
PMP2/cc-pVQZ	-18,14	-18,53	-42,38
PMP2/IB	-19,24	-18,83	-43,30
PMP2/CBS	-17,91	-19,49	-41,71
CCSD(T)/6-31G(d,p)	-10,93	-9,09	-42,85
CCSD(T)/CBS	-13,43	-16,24	-41,11

Os valores de energias eletrônicas incluindo a correção da energia de ponto zero (ZPE) e os valores termodinâmicos obtidos para todos os canais de reação descritos acima se encontram na Tabela 7. A análise destes dados nos permite constatar que todos os canais de reação, R1, R2 e R3, ocorrem espontaneamente, sendo todas reações exotérmicas, uma vez que os mesmos possuem energias livres de Gibbs e entalpias de reação com valores numéricos negativos.

Tabela 7: Parâmetros termoquímicos (em kcal mol⁻¹) referentes aos canais de reação de DMSO + OH.

Canais de reação	ΔE_{ZPE}	ΔH_{REAC}	ΔG_{REAC}
R1	-14,82	-14,57	-16,40
R2	-17,20	-16,81	-18,05
R3	-38,42	-38,76	-41,18

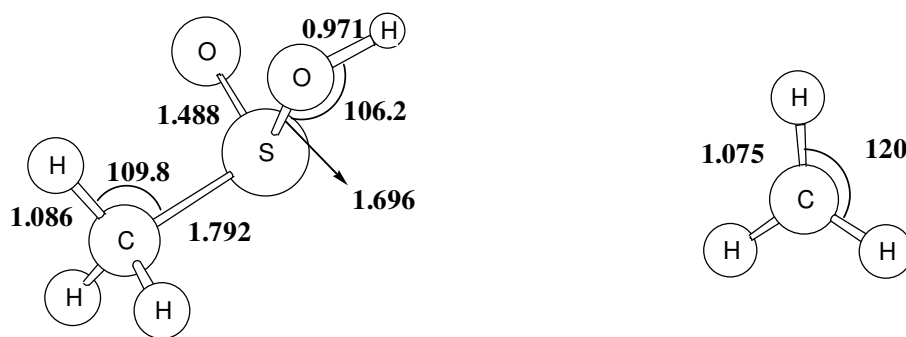
A maior espontaneidade entre os canais investigados encontra-se em R3, ou seja, o canal que conduz à formação do CH₃SO. Uma explicação razoável poderia ser uma estabilização mais elevada do elétron desemparelhado pelo átomo de enxofre nesta espécie, o que não é possível nos outros canais de reação. Em um estudo mecanístico de Wang e Zhang¹⁶, os autores relataram a entalpia da reação para os três canais estudados e seus resultados são próximos de nossos cálculos, com exceção do canal que conduz a CH₃SO + CH₃OH. Neste caso, relataram um valor de -58,3 kcal mol⁻¹, quando nossos resultados predizem -38,8 kcal mol⁻¹. Considerando que a convergência foi alcançada em nossos cálculos para esta reação, não está claro a fonte desta diferença significativa de 20 kcal mol⁻¹.

As geometrias otimizadas dos produtos dos canais de reação investigados estão apresentadas na Figura 4, incluindo os parâmetros mais relevantes, como valores de distância intermolecular, ângulos e ângulos diedros existentes entre os átomos das duas espécies.

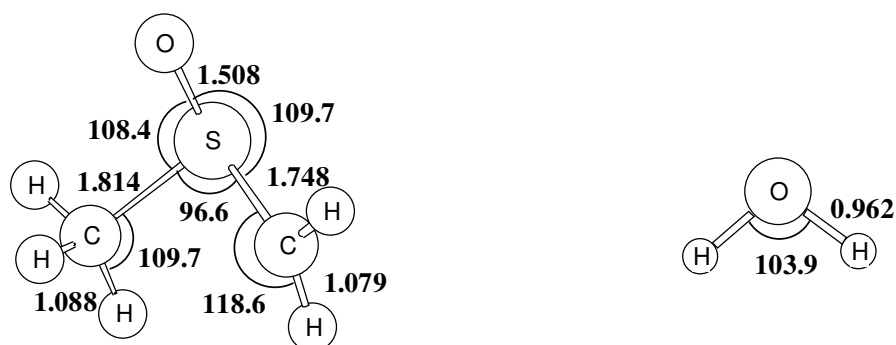
No canal de reação R1, ocorre o rompimento da ligação S-C, uma vez que o radical OH se liga ao enxofre, formando CH₃S(O)OH e liberando CH₃. No canal R2, o radical OH abstrai um hidrogênio da molécula de DMSO formando CH₃S(O)CH₂ e H₂O. Já no canal R3, o radical OH se liga a um dos carbonos do DMSO, donde a ligação S-C se rompe, formando o CH₃SO e CH₃OH.

A seguir, analisaremos o desempenho do método IB, para estes canais de reação, através da comparação dos resultados obtidos com este procedimento com aquele obtido utilizando o método CBS.

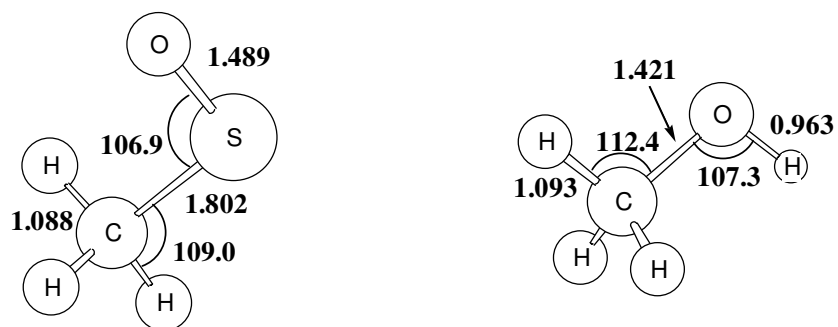
Primeiramente, consideraremos o desempenho do método IB para a energia eletrônica dos compostos de enxofre envolvidos neste estudo. As diferenças obtidas entre as metodologias CBS e IB para a energia em nível PUHF, a correlação eletrônica e a energia em nível PMP2 são descritas na Tabela 8. Foi observado que, do erro médio com sinal (MSE), o



Produtos do canal de reação R1, $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{OH} + \text{CH}_3$



Produtos do canal de reação R2, $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Produtos do canal de reação R3, $\text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3\text{OH}$

Figura 4: Estruturas eletrônicas das geometrias otimizadas dos produtos, nos diferentes canais de reação investigados.

método de IB desestabiliza o sistema em nível HF, mas o super-estabiliza em uma extensão maior quando se inclui a contribuição para a correlação eletrônica.

Tabela 8: Valores obtidos (em kcal mol⁻¹) entre as diferenças de IB e CBS para PUHF, na correlação e energias eletrônicas PMP2 para o DMSO e produtos dos canais investigados que contém átomos de enxofre.

	ΔE^{PUHF} ^a	ΔE^{corr} ^b	ΔE^{PMP2} ^c
CH₃S(O)CH₃	2,86	-6,64	-3,77
CH₃S(O)CH₂	3,19	-5,87	-2,68
CH₃SO	2,49	-4,97	-2,47
CH₃S(O)OH	3,64	-6,19	-2,55
Erro médio com sinal ^d	3,05	-5,92	-2,87
Erro quadrático médio ^e	2,32	5,95	2,92

$$^a \Delta E^{PUHF} = E_{IB}^{PUHF} - E_{CBS}^{PUHF}.$$

$$^b \Delta E^{corr} = E_{IB}^{corr} - (E_{CBS}^{PMP2} - E_{CBS}^{PUHF}).$$

$$^c \Delta E^{PMP2} = E_{IB}^{PMP2} - E_{CBS}^{PMP2}.$$

$$^d MSE = \frac{\sum_i^n x_i}{n}$$

$$^e RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i^n x_i^2}{N}}$$

O resultado final é uma super-estabilização média do método de IB com relação aos valores CBS de aproximadamente 3 kcal mol⁻¹, ou 0,005 hartrees. Esta quantidade é significativa, indicando que este procedimento deve ser usado com cuidado para moléculas mais complexas.

A habilidade do método de IB para predizer valores de energia de reação próximos aos do método CBS pode ser visualizada na Tabela 6. Este dados mostram que é necessária uma base de qualidade “triple-zeta” ou superior para se alcançar a convergência no nível PMP2. A diferença entre os resultados para as bases cc-pVDZ e cc-pVTZ é significativa, alcançando 6 kcal mol⁻¹ em

R1. As diferenças entre os resultados cc-pVTZ e cc-pVQZ não são maiores que 2 kcal mol⁻¹ e os resultados no nível cc-pVQZ são muito próximos às energias de extrapolação CBS. No entanto, o método IB não leva a bons resultados.

Na Tabela 9 são mostrados os erros obtidos para os diferentes níveis de cálculo. Considerando o MSE, o método IB tem um desvio de 0,75 kcal mol⁻¹ e o erro médio sem sinal alcança 1,20 kcal mol⁻¹. Este desvio médio pode ser comparado com os valores de cc-pVTZ e cc-pVQZ de 1,62 e 0,62 kcal mol⁻¹, respectivamente.

Tabela 9: Erros (em kcal mol⁻¹) para as energias de reação calculadas em cc-pVTZ, cc-pVQZ e nível IB em relação aos valores de CBS.

	cc-pVTZ	cc-pVQZ	IB
Erro médio com sinal	-0,02	-0,57	0,75
Erro médio sem sinal	1,62	0,62	1,20
Erro quadrático médio	3,20	0,70	1,26

Assim, é evidente que o método IB apresenta uma pequena melhoria com relação à base cc-pVTZ, mas, os resultados são inferiores aos valores obtidos com a base cc-pVQZ. Não obstante, a aplicação desta aproximação faz-se necessário quando não é possível usar um conjunto de funções de base da qualidade cc-pVQZ.

V. Conclusão

A evidente importância de se conhecer o destino dos compostos de enxofre na atmosfera nos levou a desenvolver este projeto, analisando os possíveis complexos e canais de reação entre o DMSO e OH na atmosfera.

Os resultados obtidos neste trabalho, através de cálculos teóricos e computacionais, comprovaram a existência de três complexos entre dimetil-sulfóxido e o radical OH. Dois destes apresentam a ligação intermolecular através do oxigênio e, no terceiro, a ligação é pelo enxofre. O complexo mais estável tem simetria C_s , com uma energia de estabilização igual a $-11,30 \text{ kcal mol}^{-1}$ em nosso melhor nível de cálculo, CCSD(T)/cc-pVTZ. O segundo mais estável apresenta energia de $-11,13 \text{ kcal mol}^{-1}$, possuindo também simetria C_s , porém, a interação ocorre entre o oxigênio do DMSO e o hidrogênio do OH. E o complexo menos estável dentre os três obtidos é estabilizado por $-9,63 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo que, neste caso, a ligação intermolecular é aproximadamente paralela à ligação S-C do DMSO, e o complexo é assimétrico.

A determinação teórica dos parâmetros termoquímicos de três canais de reação entre estas duas espécies, com o objetivo de se identificar a sua espontaneidade na atmosfera, revelaram que todos os canais de reação investigados ocorrem espontaneamente na atmosfera, em decorrência do valor de energia de Gibbs ser menor que zero. Estes canais conduzem, respectivamente, aos produtos de reação $\text{CH}_3\text{S(O)OH} + \text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{S(O)CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, e $\text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3\text{OH}$. A maior espontaneidade entre os canais de reação investigados encontra-se no canal que leva à formação de $\text{CH}_3\text{SO} + \text{CH}_3\text{OH}$. Isto pode ser possivelmente explicado pela estrutura eletrônica do CH_3SO , o que favorece uma maior estabilização de elétron desemparelhado do que nos radicais obtidos nas outras reações.

Os valores obtidos com relação ao desempenho do método IB, para estes canais de reação, mostraram-se eficientes quando não é possível usar um conjunto de funções de base da qualidade cc-pVQZ, uma vez que esta metodologia apresenta uma pequena melhoria com relação à base cc-pVTZ. Entretanto, os resultados são inferiores aos valores obtidos com a base cc-pVQZ.

VI. Referências Bibliográficas

1. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press. Oxford. N.Y., 1994, vol. 134, p. 225-228.
2. J. M. C. Plane, in *Biogenic Sulfur in the Environment*, E.S. Saltzman, e, W. J. Cooper.; American Chemical Society, Washington DC (1989) 404-423.
3. R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, S.G. Warren, *Nature* 326 (1987) 655.
4. E. Meszaros, *Atmos. Environ.* 22 (1988) 423.
5. J. E. Penner, *J. Air Waste Manage Assoc.* 40 (1990) 456.
6. E. Robinson, R. C. Robbins, *J. Air Pollut. Control Ass.* 20 (1970) 233.
7. C. Arsene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5463.
8. W. W. Kellogg, R. D. Cadle, E. R. Allen, A. L. Lazrus, J. A. Martel, *Science* 175 (1972) 587.
9. I. Barnes, V. Bastian, K.H. Becker, D. Martin, in: E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, p. 476.
10. S. Sorensen, H. Falbe-Hansen, M. Mangoni, J. Hjorth, N.R. Jensen, *J. Atm. Chem.* 24 (1996) 299.
11. H. Falbe-Hansen, S. Sorensen, N.R. Jensen, T. Pedersen, J. Hjorth, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 1543.
12. S.P. Usbanski, R.E. Stickel, P.H. Wine, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 10522.
13. C. Arsene et al., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 5155.
14. A. Kukui, D. Borissenko, G. Laverdet, G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5732.
15. A. J. Hynes, P. H. Wine, *J. Atmos. Chem.* 24 (1996) 23.
16. L. Wang, J. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 490.
17. S. Vandresen and S. M. Resende, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 2284.
18. J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. A. Rasmussen, *Nature* 237 (1973) 452.
19. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5^a ed.; Prentice Hall: Nova Jersey, 2000.
20. Dias, José J. C. Teixeira, *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1982, p. 261.
21. C.Møller; Plesset *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
22. J. Cizec, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4256. J. Paldus; J. Cizec; I. Shavitt, *Phys. Rev. A.* 5 (1972) 50.
23. M. M. Francl; W. J. Pietro; W. J. Hehre; J. S. Binkley; D. J. DeFrees; J. A. Pople; M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654.

24. D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
25. T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.
26. T. H. Dunning Jr.; R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.
27. D. E. Woon, T. H. Dunning Jr.; *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 1914.
28. D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 45.
29. P. L. Fast, M. L. Sanches, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 2921.
30. R. Hwang, S. B. Huh, J. S. Lee, *Mol. Phys.* 101 (2003) 1429.
31. A. Fernandez-Ramos, E. Matinez-Nunez, J. M. C. Marques, S. A. Vazquez, *J. Chem Phys.* 118 (2003) 6280.
32. J. Espinosa-Garcia, A. Marquez, S. Dobe, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 350.
33. P. S. Sombrio, J. C. de Bona, S. M. Resende, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
34. P. S. Sombrio, J. C. de Bona, S. M. Resende, *Chem. Phys. Lett.* 397 (2004) 144.
35. M. J. Frisch et al., *GAUSSIAN 98*, Revision A.9, Pittsburgh, PA, 1998.